



TITLE:

浮選捕収剤としての複素環式チオアミド化合物の電子論的特性

AUTHOR(S):

沼田, 芳明

CITATION:

沼田, 芳明. 浮選捕収剤としての複素環式チオアミド化合物の電子論的特性. 物性研究 1985, 45(3): 223-234

ISSUE DATE:

1985-12-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91868>

RIGHT:

浮選捕収剤としての複素環式 チオアミド化合物の電子論的特性

秋田大学・鉱山学部 採鉱学科 沼田 芳明^{*)}

(1985年10月24日受理)

要 旨

硫化鉱物の浮選で捕収剤として用いられている複素環式チオアミド化合物の2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT), およびそれと比較のために用いた3-メチルベンゾチアゾリン-2-チオン(MB-TT)と2-メチルベンゾチアゾール(MT-BT)の電子状態について拡張 Hückel 法を用いて, 電子密度, 結合性, 全電子エネルギー等を計算し量子化学的に考察した。5員環部分の極性基のSおよびN原子は大きな負の値を示す。全電子エネルギーは分子および誘導体ではH原子そしてメチル基により付加性を示す。鉱物表面と直接反応する原子(NおよびS)の電子密度に基づいて3種の化合物の捕集力を比較することにより $MBT > MB-TT > MT-BT$ の順序で捕収力の低下が見られた。

1. 緒 言

複素環式チオアミド化合物である2-メルカプトベンゾチアゾール(MBT)は, 化学工業の分野ではチアゾール系加硫促進剤, また有機試薬としてはBi, Cdの沈殿剤となる。一方, 鉱業の分野では硫化鉱物, 酸化鉱物の浮選捕収剤として欠かすことの出来ないものである。MBTの浮選捕収剤としての捕収作用に対し分子軌道法の適用によってその電子状態を計算し量子化学的に検討したものは見当たらない。そこで, MBTの他に3-メチルチアゾリン-2-チオン(MB-TT)とその異性体である2-メチルチオベンゾチアゾール(MT-BT)の3種の化合物について拡張 Hückel 法¹⁾を用いて電子密度, 結合性, 全電子エネルギーなどを半定量的に計算し, 得られた結果に基づいて複素環式チオアミド化合物の捕収剤としての捕収力を量子化学的に比較検討した結果を報告する。

^{*)}Yoshiaki, NUMATA

2. 解析方法

拡張 Hückel 法による計算では, Atomic Orbital Population, N_r (各原子軌道の電子密度, AOP), Atomic Orbital Bond Population, N_{rs} (原子軌道 r , s 間の結合次数, AOBP), Atomic Population M_x (原子 x の電子密度, AP), Atomic Bond Population, M_{xy} (原子 x , y 間の結合次数, ABP), Total Energy (全エネルギー, TE) は以下の(1)~(5)式で与えられる²⁾

$$\text{AOP} \quad N_r = 2 \sum_i^{\text{occ}} \sum_s C_r^i C_s^i S_{rs} \quad (1)$$

$$\text{AOBP} \quad N_{rs} = 4 \sum_i^{\text{occ}} C_r^i C_s^i S_{rs} \quad (2)$$

$$\text{AP} \quad M_x = \sum_r^{\text{on } x} N_r \quad (3)$$

$$\text{ABP} \quad M_{xy} = \sum_r^{\text{on } x} \sum_s^{\text{on } y} N_{rs} \quad (4)$$

$$\text{TE} \quad E = 2 \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i \quad (5)$$

ここに C_r^i は i 番目の分子軌道における r 番目の原子軌道の係数, S_{rs} は r , s 番目の原子間の重なり積分を示し, \sum_i^{occ} は電子により占められているすべての分子軌道の和, $\sum_r^{\text{on } x}$ は原子 x に属するすべての原子軌道の和, $\sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i$ は電子の占めている軌道の一電子エネルギーの和を各々意味する。計算に用いられた Coulomb 積分³⁾ は表 1 に与えられている。

表 1 Coulomb 積分

| | 1s | 2s | 2p | 3s | 3p |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| H | -13.60 | | | | |
| C | | -21.43 | -11.42 | | |
| N | | -27.50 | -14.49 | | |
| S | | | | -20.08 | -13.32 |

MBT は, チオン-チオール型の互変異性を示す化合物として知られておりチオン型が主体をなすと言われている。Sutherland⁴⁾ の解離定数の値 $\text{p}K_a = 7.0$ (25°C) を用いて解離度曲線を描くと図 1 の様になる。図 1 に示される様に中性付近では, チオン, チオール型の酸およびイオンの 4 種の化学種が存在すると考えられるのでこれら 4 種の MBT の電子状態を調べる

浮選捕収剤としての複素環式チオアミド化合物の電子論的特性
 ことにした。MBT の結晶構造は、Tashpulatov 等⁵⁾のX線構造解析の結果単斜晶系に属してい
 る。この報告ではチオン型結晶構造が解析されている。

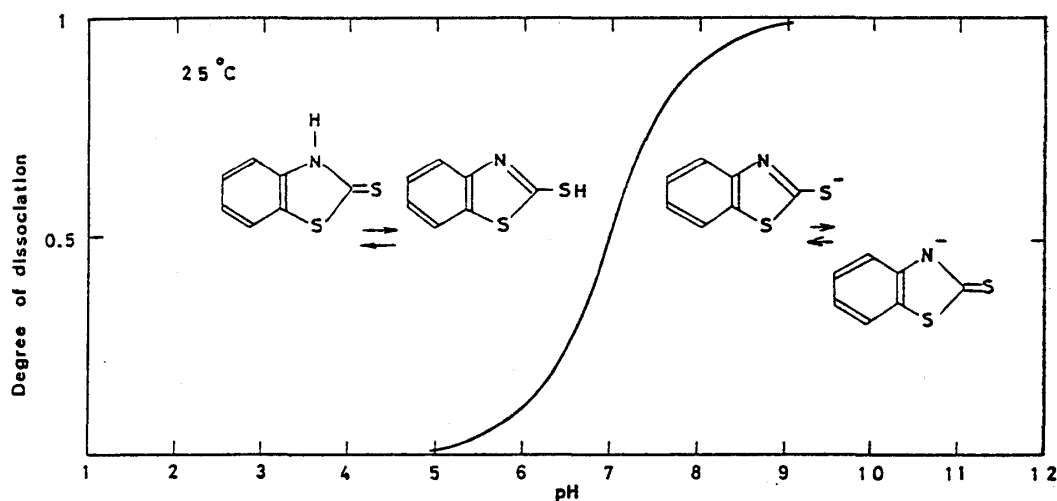


図 1 MBTの解離度曲線

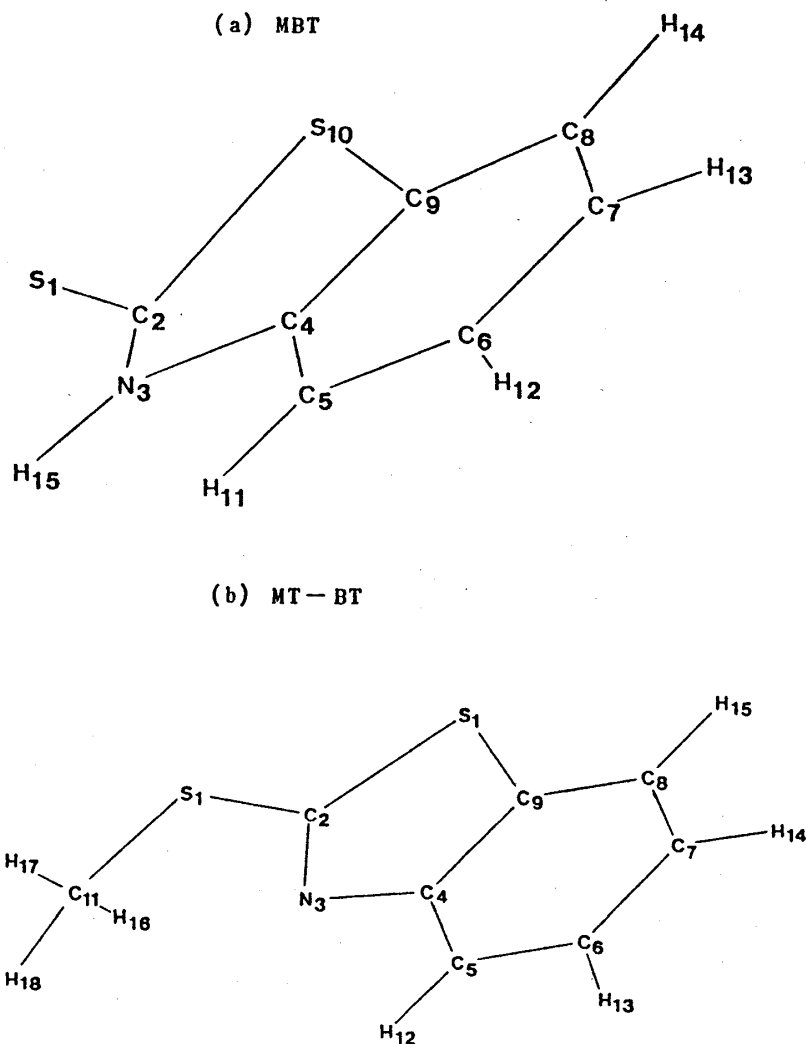
MB-TTとMT-BTの結晶構造については、Wheatley^{6, 7)}はX線構造解析を行ない単斜
 晶系に属すると報告している。MT-BTは水溶液中で広いpH領域に亘って分子として存在
 すると考えられる。

MBT, MB-TTおよびMT-BTの各原子間距離および結合角の値はこれらの文献値を参
 考とし、さらに原子の一重結合半径の値より次の様に原子間距離を定めて計算した。

$$\begin{aligned}
 -S_1-H_{15} &= 1.34 \quad (\text{\AA}) \\
 -N_3-H_{15} &= 1.00 \quad (\text{\AA}) \\
 -C-H &= 1.07 \quad (\text{\AA}) \\
 -C_2-S_1 &= 1.77 \quad (\text{\AA}) \\
 -C-H &= 1.09 \quad (\text{\AA}) \quad (\text{メチル基})
 \end{aligned}$$

図2にMBTとMT-BTの各原子に番号を付けた分子図を示す。チオール型のMBTは S_1 に
 H_{15} が結合し、MB-TTでは N_3 にメチル基 $C_{15}-H_{16} \sim 18$ が結合する。以下に示される計算結
 果の数値は、これら3種の化合物の各原子に付記した番号と対応する。ここで、MB-TTと
 MT-BTのメチル基の回転角の変化による影響は考慮されていない。

図 2 MBTおよびMT-BTの分子図



3. 結果と考察

3.1 MBT

4種のMBTの各原子の電子密度(それから導かれる荷電)を知ることは、それらの電子状態を知る上で極めて重要である。MBTの各原子の電子密度を Atomic Population (AP) の値として表2に示す。MBTの各原子の形式荷電は、中性状態の価電子数からAP値を差引いた数値として表3に示す。そして結合の強さの尺度となる Atomic Bond Population (ABP) の値を表4に示す。表3には表示されていないが、イオンでは約1.0、分子では約0.0となり電子論による定性的正負の荷電と一致する。鉍物表面と直接反応する5員環部分の極性基の各AP値では、 S_1 と N_3 原子が負の荷電を有し、一方 $C_{2,4}$ 原子は S_1 、 N_3 、 $C_{5\sim 8}$ の電気陰性度に

より正荷電となる。MBTの分子とイオンのAP値を比較すると、H原子と結合するS₁とN₃原子はその値を減少させ、その隣のC原子はやや増加する傾向を示す。他のAPの変化は小さい。このことは、極性基のS₁とN₃原子が、Hイオン(鉱物表面では金属原子)に電子を供給することにより結合を形成することを示している。

表4より、チオール型分子のS₁-H₁₅結合はチオン型分子のN₃-H₁₅結合より強い。また、5員環部分の-N=C-S-基に注目すると、チオール型のC₂-N₃結合がチオン型のS₁-C₂結合より強い。チオン型が酸になり易い。

表5はMBTの被占および空軌道エネルギー準位の数値を示す。表5より、MBTのイオンでは最高被占および最低空軌道エネルギー準位はチオン型がチオール型より高い。MBTの分子ではチオンおよびチオール型共に最高被占および最低空軌道エネルギー準位がイオンの場合と比較しやや低い値となっている。

表6, 7はMBTの軌道別の電子密度(AOP)と軌道間の結合次数(AOBP)を示す。表6よりS₁原子はC₂原子から吸引した荷電を保有し、一方N₃原子は電気陰性度を増す。S原子

表2 MBTの電子密度 (AP)

| Atom | | Thione-type | | Thiol-type | |
|------|---|-------------|----------|------------|----------|
| | | Ion | Molecule | Ion | Molecule |
| 1 | S | 6.764 | 6.759 | 6.968 | 6.100 |
| 2 | C | 3.307 | 3.341 | 3.248 | 3.296 |
| 3 | N | 6.300 | 5.627 | 6.264 | 6.258 |
| 4 | C | 3.575 | 3.602 | 3.567 | 3.563 |
| 5 | C | 4.168 | 4.170 | 4.163 | 4.163 |
| 6 | C | 4.157 | 4.156 | 4.159 | 4.152 |
| 7 | C | 4.181 | 4.181 | 4.175 | 4.175 |
| 8 | C | 4.140 | 4.140 | 4.140 | 4.136 |
| 9 | C | 3.933 | 3.931 | 3.918 | 3.914 |
| 10 | S | 5.911 | 5.893 | 5.833 | 5.828 |
| 11 | H | 0.886 | 0.885 | 0.886 | 0.886 |
| 12 | H | 0.895 | 0.895 | 0.895 | 0.895 |
| 13 | H | 0.894 | 0.894 | 0.894 | 0.894 |
| 14 | H | 0.888 | 0.888 | 0.888 | 0.888 |
| 15 | H | | 0.638 | | 0.853 |

表3 MBTの形式荷電

形式荷電 = 価電子数 - 電子密度

| Atom | | Thione-type | | Thiol-type | |
|------|---|-------------|----------|------------|----------|
| | | Ion | Molecule | Ion | Molecule |
| 1 | S | -0.764 | -0.759 | -0.968 | -0.100 |
| 2 | C | 0.693 | 0.659 | 0.752 | 0.704 |
| 3 | N | -1.300 | -0.627 | -1.264 | -1.258 |
| 4 | C | 0.425 | 0.398 | 0.433 | 0.437 |
| 5 | C | -0.168 | -0.170 | -0.163 | -0.162 |
| 6 | C | -0.157 | -0.156 | -0.159 | -0.152 |
| 7 | C | -0.181 | -0.181 | -0.175 | -0.175 |
| 8 | C | -0.140 | -0.140 | -0.140 | -0.136 |
| 9 | C | 0.067 | 0.069 | 0.082 | 0.087 |
| 10 | S | 0.089 | 0.107 | 0.167 | 0.172 |
| 11 | H | 0.114 | 0.115 | 0.114 | 0.114 |
| 12 | H | 0.105 | 0.105 | 0.105 | 0.105 |
| 13 | H | 0.106 | 0.106 | 0.106 | 0.106 |
| 14 | H | 0.112 | 0.112 | 0.112 | 0.112 |
| 15 | H | | 0.362 | | 0.147 |

沼田芳明

の電子の大部分はsおよびp軌道に分布している。電子密度と結合次数からS原子の3s軌道は孤立軌道対として作用し、N原子の3s軌道は結合に大きく関与する。表6, 7より、 $\pi-\pi$ 結合はC-N結合よりS-C結合に大きく寄与する。MBTの分子では、チオン型ではN原子そしてチオール型ではS原子の電子密度が大きく減少し、電子がNおよびS原子から移動し各々陽子と強く反応し、主に P_y 軌道の π 電子を減少させてH原子へ移動する。

MBTの全電子エネルギーの値を表8に示す。分子ではH原子の付加性によりイオンの場合と比較し、全

表4 MBTの結合次数 (ABP)

| Atom | Thione-type | | Thiol-type | |
|--------|-------------|----------|------------|----------|
| | Ion | Molecule | Ion | Molecule |
| 1S-2C | 0.840 | 0.840 | 0.702 | 0.712 |
| 2C-3N | 0.941 | 0.953 | 0.934 | 0.939 |
| 2C-10S | 0.790 | 0.802 | 0.795 | 0.785 |
| 3N-4C | 0.710 | 0.722 | 0.715 | 0.717 |
| 4C-5C | 1.120 | 1.128 | 1.114 | 1.112 |
| 5C-6C | 1.114 | 1.115 | 1.117 | 1.119 |
| 6C-7C | 1.043 | 1.043 | 1.038 | 1.038 |
| 7C-8C | 1.111 | 1.111 | 1.116 | 1.115 |
| 8C-9C | 1.109 | 1.109 | 1.101 | 1.103 |
| 9C-4C | 1.101 | 1.106 | 1.086 | 1.089 |
| 9C-10S | 0.753 | 0.749 | 0.776 | 0.773 |
| 5C-11H | 0.827 | 0.829 | 0.827 | 0.827 |
| 6C-12H | 0.837 | 0.837 | 0.837 | 0.837 |
| 7C-13H | 0.839 | 0.839 | 0.839 | 0.839 |
| 8C-14H | 0.824 | 0.824 | 0.824 | 0.824 |
| 3N-15H | | 0.694 | | |
| 1S-15H | | | | 0.794 |

表5 MBTの被占および空軌道エネルギー準位 Unit: eV

| | Ion | | | | Molecule | | | |
|---------|---------------|------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | Thione | | Thiol | | Thione | | Thiol | |
| | Energy levels | | | | | | | |
| | Occupied | Unoccupied | Occupied | Unoccupied | Occupied | Unoccupied | Occupied | Unoccupied |
| Highest | -9.814 | 82.208 | -10.439 | 82.199 | -9.890 | 82.217 | -10.821 | 82.199 |
| Lowest | -32.149 | -7.874 | -32.153 | -8.874 | -32.196 | -7.875 | -32.153 | -8.880 |

表6 MBTの極性基の軌道別の電子密度 (AOP)

| | Thione | | | | | Thiol | | | |
|-----|---------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| | sp | | | | | sp | | | |
| (a) | Orbital | S ₁ | C ₂ | N ₃ | S ₁₀ | S ₁ | C ₂ | N ₃ | S ₁₀ |
| イオン | s | 1.608 | 1.040 | 1.542 | 1.520 | 1.707 | 1.082 | 1.544 | 1.517 |
| | Px | 1.418 | 0.886 | 1.359 | 1.197 | 1.717 | 0.784 | 1.357 | 1.230 |
| | Py | 1.963 | 0.763 | 1.733 | 1.439 | 1.971 | 0.766 | 1.729 | 1.425 |
| | Pz | 1.775 | 0.618 | 1.665 | 1.755 | 1.573 | 0.616 | 1.634 | 1.661 |
| | Thione | | | | | Thiol | | | |
| | sp | | | | | sp | | | |
| (b) | Orbital | S ₁ | C ₂ | N ₃ | S ₁₀ | S ₁ | C ₂ | N ₃ | S ₁₀ |
| 分子 | s | 1.608 | 1.049 | 1.424 | 1.518 | 1.488 | 1.089 | 1.543 | 1.517 |
| | Px | 1.417 | 0.892 | 1.348 | 1.187 | 1.648 | 0.817 | 1.355 | 1.231 |
| | Py | 1.962 | 0.782 | 1.191 | 1.434 | 1.395 | 0.770 | 1.726 | 1.426 |
| | pz | 1.772 | 0.617 | 1.664 | 1.754 | 1.568 | 0.621 | 1.633 | 1.655 |

電子エネルギーの値は増加する。表9はMBTの原子座標と各々の原子密度の値から計算された双極子モーメントの値を示す。MBTは分子でも大きな双極子モーメントを有しており双極子として作用する。

3.2 MB-TTとMT-BT

MB-TTとその異性体であるMT-BTの電子状態を知るために、電子密度、形式荷電そして結合性について計算した結果を表10, 11に示す。MB-TTとMT-BTの形式荷電は表には示されないが約0.0で電子論による定性的正負の荷電と一致する。電子密度については、MB-TTでは S_1 と N_3 原子のAP値が大きい値となるが、MT-BTでは N_3 原子のAP値は大きい S_1 は約0.0に近い形式荷電となる。鉱物表面と直接反応する5員環部分の極性基はMB-TTでは S_1 原子で負の高い荷電となっており、またMT-BTでは N_3 原子の形式荷電は高い負の値となっている。表11よりMB-TTでは S_1-C_2 の結合が強いが、MT-BTでは C_2-N_3 の結合が強い。

MB-TTとMT-BTの被占および空軌道エネルギー準位を表12に示す。表12より、MT-BTの最高被占および最低空軌道エネルギー準位

表7 MBTの極性基の軌道間の結合次数(AOBP)

(a) チオン型 (チオン-イオン)

| | | C_2 | | | |
|----------|-----|--------|--------|--------|--------|
| | | 2s | 2Px | 2Py | 2Pz |
| S_1 | 3s | 0.119 | -0.333 | 0.115 | -0.032 |
| | 3Px | 0.228 | -0.489 | 0.094 | -0.091 |
| | 3Py | 0.173 | 0.190 | -0.319 | 0.054 |
| | 3Pz | -0.051 | -0.121 | 0.117 | 0.358 |
| N_3 | 2s | 0.180 | 0.118 | 0.153 | 0.019 |
| | 2Px | -0.218 | -0.286 | -0.222 | -0.056 |
| | 2py | -0.229 | -0.098 | -0.168 | 0.010 |
| | 2pz | -0.043 | -0.087 | 0.023 | 0.412 |
| S_{10} | 3s | 0.090 | 0.273 | -0.252 | 0.063 |
| | 3Px | -0.036 | -0.342 | 0.286 | -0.032 |
| | 3Py | 0.232 | 0.218 | -0.408 | 0.134 |
| | 3Pz | -0.054 | -0.098 | 0.104 | 0.260 |

(b) チオール型 (チオール-イオン)

| | | C_2 | | | |
|----------|-----|--------|--------|--------|--------|
| | | 2s | 2Px | 2Py | 2Pz |
| S_1 | 3s | 0.062 | -0.276 | 0.124 | 0.152 |
| | 3Px | 0.095 | -0.316 | 0.077 | 0.292 |
| | 3Py | 0.072 | 0.142 | -0.280 | -0.071 |
| | 3Pz | -0.195 | 0.398 | -0.044 | -0.021 |
| N_3 | 2s | 0.170 | 0.154 | 0.146 | -0.011 |
| | 2Px | -0.231 | -0.292 | -0.208 | 0.130 |
| | 2Py | -0.240 | -0.129 | -0.145 | -0.002 |
| | 2Pz | -0.108 | 0.228 | -0.078 | 0.381 |
| S_{10} | 3s | 0.109 | 0.178 | -0.233 | -0.052 |
| | 3Px | -0.086 | -0.183 | 0.263 | 0.138 |
| | 3py | 0.264 | 0.210 | -0.438 | -0.040 |
| | 3pz | -0.159 | 0.279 | -0.010 | 0.280 |

表8 MBTの全電子エネルギー

| | Thione-type | | Thiol-type | |
|--------------|-------------|----------|------------|----------|
| | Ion | Molecule | Ion | Molecule |
| Total energy | -865.895 | -871.541 | -865.873 | -873.069 |

Unit : e.V.

はMB-TTよりやや高い値を示している。

表13, 14は, MB-TTとMT-BTの軌道別の電子密度(AOP)と軌道間の結合次数(AOBP)を示す。表13より, MB-TTでは S_1 原子は C_2 から吸引した荷電を保有し電気陰性度を増し, 一方 N_3 原子は C_4 と C_{11} の両原子から吸引した荷電を保有する。また, MT-BTでは, S_1 原子は C_2 と C_{11} の両原子から吸引した荷電を有し, 一方 N_3 原子は C_2 と C_4 の両原子から吸引した荷電を保有し電気陰性度を増す。MB-TTではN原子, MT-BTではS原子の電子密度が大きく減少し, 電子がそれらの化合物のNおよびS原子から各々メチル基

に主として P_y 軌道の π 電子を移動させる。表14より $\pi-\pi$ 結合はC-N結合よりS-C結合に強く寄与する。

MB-TTとMT-BTの全電子エネルギーの値を表15に示すが, 両化合物共ほぼ同程度の値を示す。表16は, MB-TTとMT-BTの原子座標と電子密度とから計算された双極子モーメントの値を示す。表16よりMB-TTはMT-BTに比べて大きな値となっている。

3.3 複素環式チオアミド化合物の反応性

水溶液中でイオンとしての作用が主体をなす浮選捕収剤としてのMBT, そして分子として作用するチアゾール系誘導体であるMB-TTとMT-BTの電子状態を比較することは, イオンとして鉱物表面で反応するイオン理論⁴⁾そして中性分子として鉱物表面で反応する中性分子

表9 MBTの双極子モーメント

| | Thione-type | | Thiol-type | |
|---------------|-------------|----------|------------|----------|
| | Ion | Molecule | Ion | Molecule |
| Dipole moment | 14.470 | 6.279 | 17.055 | 6.649 |

Unit : D

表10 MB-TTとMT-BTの電子密度(AP)と形式荷電

| Atom | Atom population | | Charge | |
|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | N-CH ₃ | S-CH ₃ | N-CH ₃ | S-CH ₃ |
| 1 S | 6.757 | 5.987 | -0.757 | 0.013 |
| 2 C | 3.284 | 3.250 | 0.716 | 0.750 |
| 3 N | 5.601 | 6.190 | -0.601 | -1.190 |
| 4 C | 3.680 | 3.658 | 0.320 | 0.342 |
| 5 C | 4.157 | 4.154 | -0.157 | -0.154 |
| 6 C | 4.150 | 4.152 | -0.150 | -0.152 |
| 7 C | 4.143 | 4.140 | -0.143 | -0.140 |
| 8 C | 4.161 | 4.168 | -0.161 | -0.168 |
| 9 C | 3.909 | 3.899 | 0.091 | 0.101 |
| 10 S | 5.926 | 5.931 | 0.074 | 0.069 |
| 11 C | 4.119 | 4.340 | -0.119 | -0.340 |
| 12 H | 0.865 | 0.886 | 0.135 | 0.114 |
| 13 H | 0.892 | 0.890 | 0.108 | 0.110 |
| 14 H | 0.892 | 0.891 | 0.108 | 0.109 |
| 15 H | 0.870 | 0.887 | 0.130 | 0.113 |
| 16 H | 0.841 | 0.854 | 0.159 | 0.146 |
| 17 H | 0.876 | 0.870 | 0.124 | 0.130 |
| 18 H | 0.876 | 0.854 | 0.124 | 0.146 |

表 11 MB-TTとMT-BTの結合次数 (ABP)

| Atom | N-CH ₃ | S-CH ₃ |
|---------|-------------------|-------------------|
| 1S-2C | 1.009 | 0.861 |
| 2C-3N | 0.840 | 1.047 |
| 4C-10S | 0.875 | 0.834 |
| 3N-4C | 0.771 | 0.736 |
| 4C-5C | 1.132 | 1.094 |
| 5C-6C | 1.075 | 1.083 |
| 6C-7C | 1.055 | 1.061 |
| 7C-8C | 1.099 | 1.095 |
| 8C-9C | 1.078 | 1.063 |
| 9C-4C | 1.071 | 1.086 |
| 9C-10S | 0.790 | 0.831 |
| 5C-12H | 0.815 | 0.822 |
| 6C-13H | 0.838 | 0.837 |
| 7C-14H | 0.834 | 0.837 |
| 8C-15H | 0.816 | 0.830 |
| 3N-11C | 0.676 | |
| 11C-16H | 0.800 | |
| 11C-17H | 0.802 | |
| 11C-18H | 0.801 | |
| 1S-11C | | 0.635 |
| 11C-16H | | 0.809 |
| 11C-17H | | 0.804 |
| 11C-18H | | 0.801 |

理論⁸⁾との対比にもなり重要である。MB Tチオン型イオンと分子ではN₃原子の形式荷電変化値は、-0.673、チオール型イオンと分子ではS₁原子の形式荷電の変化値は-0.888である。これらの形式荷電の変化はH原子の付加に起因する。MBTの分子ではH原子と結合するSおよびN原子の両者の作用によって正の値へと形式荷電分布は変化する。H原子の付加しないイオンとしてのMBTのSおよびN原子は分子の場合より負の値になる。MBTイオンのSおよびN原子は求電子化合物(MBT吸着の場合には硫化鉱物の金属原子)に容易に引きつけられる。MBTについて最高被占軌道エネルギー準位における軌道別の電子密度(AOP)の値は

表 12 MB-TTとMT-BTの被占および空軌道エネルギー準位

| | N-CH ₃ | | S-CH ₃ | |
|---------|-------------------|------------|-------------------|------------|
| | Energy levels | | | |
| | Occupied | Unoccupied | Occupied | Unoccupied |
| Highest | -11.978 | 71.968 | -11.935 | 69.426 |
| Lowest | -32.136 | -8.360 | -31.981 | -8.351 |

Unit: e.V.

表 13 MB-TTとMT-BTの極性基の軌道別の電子密度 (AOP)

| Orbital | N-CH ₃ | | | | | | S-CH ₃ | | | | | |
|---------|-------------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| | sp | | | | | | sp | | | | | |
| | S ₁ | C ₂ | C ₁₁ | N ₃ | C ₄ | S ₁₀ | C ₁₁ | S ₁ | C ₂ | N ₃ | C ₄ | S ₁₀ |
| s | 1.641 | 1.111 | 1.128 | 1.463 | 1.117 | 1.519 | 1.174 | 1.528 | 1.087 | 1.519 | 1.100 | 1.521 |
| Px | 1.424 | 0.746 | 1.146 | 1.230 | 0.715 | 1.176 | 1.138 | 1.381 | 0.746 | 1.289 | 0.708 | 1.251 |
| Py | 1.960 | 0.749 | 0.744 | 1.189 | 0.878 | 1.500 | 0.919 | 1.307 | 0.734 | 1.790 | 0.882 | 1.490 |
| Pz | 1.733 | 0.677 | 1.101 | 1.719 | 0.970 | 1.731 | 1.109 | 1.772 | 0.680 | 1.592 | 0.958 | 1.670 |

表 14 MB-TTとMT-BTの極性基の軌道間の結合次数 (AOBP)

(a) MB-TT

| | | | c_2 | | | |
|----------|-----|--|--------|--------|--------|--------|
| | | | 2s | 2Px | 2Py | 2Pz |
| S_1 | 3s | | 0.167 | -0.233 | 0.078 | 0.016 |
| | 3Px | | 0.294 | -0.382 | 0.112 | 0.061 |
| | 3Py | | -0.014 | 0.112 | -0.014 | 0.004 |
| | 3Pz | | -0.019 | 0.060 | 0.005 | 0.416 |
| N_3 | 2s | | 0.155 | 0.133 | 0.136 | 0.066 |
| | 2Px | | -0.183 | -0.265 | -0.254 | 0.035 |
| | 2Py | | -0.154 | -0.203 | -0.224 | 0.369 |
| | 2Pz | | 0.022 | 0.059 | 0.043 | 0.010 |
| S_{10} | 3s | | 0.125 | 0.114 | -0.204 | -0.001 |
| | 3Px | | -0.090 | -0.123 | 0.261 | 0.046 |
| | 3Py | | 0.237 | 0.153 | -0.409 | 0.010 |
| | 3Pz | | 0.006 | 0.039 | -0.005 | 0.365 |

(b) MT-BT

| | | | c_2 | | | |
|----------|-----|--|--------|--------|--------|--------|
| | | | 2s | 2Px | 2Py | 2Pz |
| S_1 | 3s | | 0.124 | -0.226 | 0.069 | 0.049 |
| | 3Px | | 0.262 | -0.417 | 0.071 | 0.235 |
| | 3Py | | -0.016 | 0.112 | -0.061 | -0.080 |
| | 3Pz | | -0.064 | 0.233 | -0.006 | 0.278 |
| N_3 | 2s | | 0.208 | 0.130 | 0.162 | -0.056 |
| | 2Px | | -0.186 | -0.131 | -0.221 | 0.188 |
| | 2Py | | -0.203 | -0.146 | -0.138 | 0.077 |
| | 2Pz | | 0.091 | 0.185 | 0.105 | 0.371 |
| S_{10} | 3s | | 0.107 | 0.106 | -0.194 | -0.033 |
| | 3Px | | -0.086 | -0.111 | 0.271 | 0.156 |
| | 3Py | | 0.230 | 0.132 | -0.417 | -0.021 |
| | 3Pz | | 0.044 | 0.145 | -0.071 | 0.310 |

表 15 MB-TTとMT-BTの全電子エネルギー

| | N-CH ₃ | S-CH ₃ |
|--------------|-------------------|-------------------|
| Total energy | -983.007 | -983.587 |

Unit : e.V.

表 16 MB-TTとMT-BTの双極子モーメント

| | N-CH ₃ | S-CH ₃ |
|---------------|-------------------|-------------------|
| Dipole moment | 7.210 | 4.832 |

Unit : D

チオン型では,

| | イオン | 分子 |
|-----|-------|-------|
| S原子 | 0.754 | 0.295 |
| N原子 | 0.152 | 0.063 |

チオール型では

| | イオン | 分子 |
|-----|-------|-------|
| S原子 | 0.377 | 0.224 |
| N原子 | 0.157 | 0.058 |

となり, 電子は分子としてよりイオンとして鉱物表面の金属原子へ移動することになり, また, S原子はN原子よりその作用は強い。

表 17 MBT, MB-TTおよびMT-BTの極性基のSとN原子の電子密度

| | Thione-type | | Thiol-type | | Derivatives | |
|-----------------------------|-------------|----------|------------|----------|-------------------|-------------------|
| | Ion | Molecule | Ion | Molecule | N-CH ₃ | S-CH ₃ |
| (a) Atom population | | | | | | |
| 1 S | 6.764 | 6.759 | 6.968 | 6.100 | 6.757 | 5.987 |
| 3 N | 6.300 | 5.627 | 6.264 | 6.258 | 5.601 | 6.190 |
| (b) π -electron density | | | | | | |
| 1 S | 1.418 | 1.417 | 1.717 | 1.648 | 1.424 | 1.381 |
| 3 N | 1.359 | 1.348 | 1.357 | 1.355 | 1.230 | 1.289 |

表 17 は, MBT, MB-TTそしてMT-BT の極性基のSおよびN原子の電子密度と π 電子密度とを比較した結果を示す。表 17 より硫化鉱物を捕収する能力の各化合物間の配列順序はMBT>MB-TT>MT-BTとなる。最高被占エネルギー準位を比較してみると, 各化合物間の配列順序はMBT>MT-BT>MT-TTとなっており, 表 17 の電子分布の配列順序とはMB-TTとMB-BTについてはエネルギー差は小さいが逆転している。このエネルギー差はMB-TTとMT-BTのメチル基の回転を考慮することによって克服される可能性が残されており, 今後の課題である。

以上要約すると, 硫化鉱物粒子を捕収する複素環式チオアミド化合物のMBT, MB-TT, MT-BTの捕収力は鉱物表面で直接反応する原子の電子密度に基づいて説明出来る。

沼田芳明

謝 辞

数値解析に際してのプログラム作成に関して御援助下され、また計算処理に関して御指導賜わった京都大学工学部資源工学教室高橋克侑博士に対して厚く御礼申し上げます。

実際の数値計算は東北大学大型計算機センターのACOS S 1000 システムによって行なわれた。

本研究費の一部は、昭和60年度文部省科学研究費補助金（一般研究(C)）にて補っている。

参考文献

- 1) R. Hoffmann: J. Chem. Phys., **39**, (1963) 1397.
- 2) R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., **23**, (1955) 1833.
- 3) J. Hinze & H. H. Jaffé: J. Chem. Soc., **84**, (1961) 540.
- 4) K. L. Sutherland: J. Phys. Chem., **63**, (1959) 1717.
- 5) Iu. Tasjpulatov, Z. V. Zvonkova & G. S. Zhdanov: Soviet Phys. Cryst., **2**, (1957) 33.
- 6) P. J. Wheatley: J. Chem. Soc., (1961) 4379.
- 7) P. J. Wheatley: J. Chem. Soc., (1962) 3636.
- 8) M. A. Cook & G. A. Last: J. Phys. Colloid Chem., **56**, (1952) 637.